



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출 원 번 호 : 특허출원 2003년 제 0078244 호  
Application Number 10-2003-0078244

출 원 년 월 일 : 2003년 11월 06일  
Date of Application NOV 06, 2003

출 원 인 : (주)나노하이브리드  
Applicant(s) NANOHYBRID CO., LTD.

2004년 11월 29일

특 허 청  
COMMISSIONER



CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

BEST AVAILABLE COPY

**【서지사항】**

【류명】 득허 출원서  
【본리구분】 득허  
【수신처】 득허청장  
【발조번호】 2880  
【제출일자】 2003.11.06  
【국제특허분류】 C23F  
【발명의 명칭】 자외선 레이저용 ZnO 나노-아레이 및 ZnO 나노월  
아레이의 실리콘 기판상의 형성 방법  
【발명의 영문명칭】 Method for Forming ZnO Nano-Array and ZnO Nanowall  
for UV Laser on Silicon Substrate  
【출원인】  
【명칭】 (주)나노하이브리드  
【출원인 코드】 1-2001-026984-1  
【대리인】  
【설명】 주성민  
【대리인 코드】 9-1998-000517-7  
【포괄위임등록번호】 2003-003661-9  
【우편번호】  
【성명】 양영환  
【대리인 코드】 9-2002-000006-6  
【포괄위임 등록번호】 2003-003663-3  
【주소】 서울특별시 서초구 서초동 서초 가든 스위트 2동 403호  
【국적】 KR  
【발명자】  
【성명의 국문표기】 최진호  
【성명의 영문표기】 CHOY, Jin-Ho  
【주민등록번호】 480901-1024317  
【우편번호】 137-070  
【주소】 서울특별시 서초구 서초동 서초 가든 스위트 2동 403호  
【국적】 KR  
【성명의 국문표기】 장의순  
【성명의 영문표기】 JANG, Eue-Soon  
【주민등록번호】 730530-1452417

【우편번호】 151-853  
 【주소】 서울특별시 관악구 신림본동 1641-95번지 202호  
 【국적】 KR  
 【성명】 원정희  
 【성명의 영문표기】 WON, Jung-Hee  
 【주민등록번호】 760902-2400411  
 【우편번호】 151-853  
 【주소】 서울특별시 관악구 신림본동 1641-95번지 202호  
 【국적】 KR  
 【신청구】 청구  
 【내지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인  
     주성민 (인) 대리인  
     양영환 (인)  
 【수료】  
 【기본출원료】 20 면 29,000 원  
 【기산출원료】 9 면 9,000 원  
 【우선권 주장료】 0 건 0 원  
 【심사청구료】 7 항 333,000 원  
 【합계】 371,000 원  
 【감면사유】 소기업 (70%감면)  
 【감면 후 수수료】 111,300 원  
 【부서류】 1. 요약서·영세서(도면)\_1종 2. 소기업임을 증명하는 서류[사업자등록증 사본]\_1종 3. 소기업임을 증명하는 서류[원전징수이행상황신고서 사본]\_1종

## 【요약서】

### 【약】

본 발명은 저온에서 기판 위에 코팅된 ZnO 나노입자로부터 완전 배향 성장한 ZnO 나노로드 어레이, 및 새로운 결정 성장 속도, 형태 및 배향을 갖는 ZnO 나노원레이의 합성 방법에 대한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 ZnO 나노입자를 함하는 단계, ZnO 나노입자를 완충 중 결 결정핵으로서 기판에 코팅하는 단계 및 Zn 트레이트 또는 Zn 아세테이트와 헥사메틸렌테트라이민을 포함하는 영양 용액에서 ZnO 나노입자를 결정성장시키는 단계를 포함하는 ZnO 나노로드 어레이의 합성 방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 ZnO 나노입자를 합성하는 단계, ZnO 나노입자를 완충 중 결 결정핵으로서 기판에 코팅하는 단계 및 Zn 아세테이트와 시트르산나트륨을 포함하는 영양 용액에서 ZnO 나노입자를 결정성장시키는 단계를 포함하는 ZnO 나노원 어레이의 합성 방법을 제공한다.

### 【표도】

도 2a

### 【인어】

단. Si-웨이퍼, 딥 코팅, ZnO 나노입자, 완전 배향 성장, ZnO 나노로드 어레이, ZnO 원 어레이

## 【영세서】

### 【설명의 명칭】

자외선 레이저용 ZnO 나노-어레이 및 ZnO 나노월 어레이의 실리콘 기판상의

3 방법(Method for Forming ZnO Nano-Array and ZnO Nanowall for UV Laser on  
icon Substrate)

### 【면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 따라 제조한 ZnO 나노입자의 HR-TEM 사진.

도 2는 Si-웨이퍼 상에 합성된 ZnO 나노로드 어레이의 표면 (도 2a)과 단면 (도

b)에 대한 SEM 영상 및 단면의 TEM 영상 (도 2c).

도 3은 Si-웨이퍼 상에 합성된 ZnO 나노로드 어레이의 분말 X선 회절 패턴.

도 4는 Si-웨이퍼 위에 제조된 완전 배향된 ZnO 나노로드 어레이의 전력의존적

(power dependent) PL 실험 결과를 보여주는 그래프.

도 5는 200 kW/cm<sup>2</sup>에서 얻어진 ZnO 나노로드 어레이의 PL 방출 결과를 보여주는

그래프.

도 6은 Si-웨이퍼 위에 합성된 ZnO 나노월 어레이의 표면 (도 6a) 및 단면 (도

)의 SEM 영상.

도 7은 나노월 어레이의 표면 (도 7a)과 단면 (도 7b)에 대한 HR-TEM 영상.

도 8은 나노월의 구조를 보여주는 모식도.

도 9는 ZnO 나노월 어레이의 X-선 회절 패턴.

도 10은 ZnO 나노월 어레이의 전력 의존적 PL 실험 결과를 보여주는 그래프.

도 11은 15 kW/cm<sup>2</sup>에서 얻어진 ZnO 나노원의 PL 방출 결과를 보여주는 그래프.

도 12는 ZnO 나노입자를 약 20배 이상 확장하여 딥-코팅함으로써 Si-웨이퍼 상

ZnO 플라워형 (flower-like) 어레이가 형성됨을 보여주는 SEM 영상.

도 13은 ZnO 나노원 어레이의 합성 반응 후 남은 용액에서 얻어진 파인애陬 모

의 벌크 ZnO 입자를 도시한 SEM 영상.

도 14는 ZnO 나노입자를 Si-웨이퍼에 딥-코팅하지 않고 영양 용액과 반응시켰을

时候 얻어진 6각 플레이트 모양의 ZnO 나노입자의 SEM 영상.

#### 【발명의 상세한 설명】

##### 【발명의 목적】

##### 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

본 발명은 젤온에서 기판 위에 코팅된 ZnO 나노입자로부터 원전 배향 성장한

나노로드 어레이, 및 세로운 결정 성장 속도, 형태 및 배향을 갖는 ZnO 나노원

레이의 합성 방법에 대한 것이다.

최근에 ZnO 반도체에서 실온 UV 레이저 방출이 관찰됨에 따라 현재 UV-레이저

LED로 가장 많이 사용되고 있는 III-V 니트라이드계 반도체를 대체할 새로운 물질

주목을 받고 있다. 벌크 ZnO의 경우 레이저 방출이 극점온에서만 관찰되는 반면,

0의 크기가 나노미터 수준으로 줄어들면 레이저 방출이 실온에서 발현되기 시작한

. 이에따라 지금까지 수많은 연구가 ZnO의 크기를 줄여 레이저 특성을 증가시키는

구가 이루어졌다.

일반적으로 ZnO의 레이저 작용에서 극성 [0001]면이 반사 거울이자 Fabry-Perot  
비터로서 매우 중요하게 여겨지고 있다. 따라서, [0001]면의 원천 배향이 ZnO의 레  
저 특성에 매우 중요한 요소가 된다. 현재까지 과학의 눈부신 발전에 힘입어 이러  
원천한 배향은 MBE (J. Appl. Phys. Lett., 90, 4973, 2001), MOCVD (J. Mater.  
s., 16, 1358, 2001), PLD (J. Appl. Phys. Lett., 85, 7884, 1999) 등과 같은 방  
으로 합성이 가능해졌다.

그러나, 위와 같은 기술은 일반적으로 고가의 장비와 고진공 및 고온 열처리 과  
정이 필요하다. 특히, 고진공으로 유지할 수 있는 챔버의 한계로 인해 대면적의  
0 나노로드 어레이를 제조할 수 없을 뿐만 아니라 고온 열처리는 많은 산소 결함을  
증가시킨다. 이러한 산소 결함은 510 nm 부근의 넓은 녹색광 방출의 주원인이 되  
UV 방출을 방해하여 레이저를 발생시키는데 필요한 억지를 증가시키는 원인이 된

한편, 최근에 금을 측면으로 사용하여 벙크 전구체를 약 1000 °C로 열처리함에 따  
기상 수송 (VPT) 방법으로 고품질 ZnO 나노로드 어레이를 합성하는 방법이 발표되  
다 (Science, 292, 1897, 2001). 이러한 방법은 기존의 고가의 장비는 필요하지  
지만 높은 열처리 온도로 인해 사용할 수 있는 기판의 제한이 따른다. 즉, ZnO와  
자 미스매치가 작고 열적 안정성이 높은 사파이어 (Science, 292, 1897, 2001),  
N (J. Appl. Phys. Lett., 77, 537, 2000), ScAlMgO<sub>4</sub> (J. Cryst. Growth, 242,  
3, 2002), LiNbO<sub>3</sub> (Thin Solid Films, 347, 238, 1999) 등과 같은 기판이 주로 이  
되고 있다. 그러나, 이와같은 기판들은 가격이 매우 비싸 상업화에 매우 큰 어려  
이 있다.

Si-웨이퍼는 가격이 매우 저렴하고 현재 가장 발달된 전자공학 기술이 적용되고 있지만, ZnO와 격자 미스매치 (-40 %)가 매우 크고, 낮은 온도에서 무정형의 SiO<sub>2</sub>가 0보다 빠르게 형성되기 때문에 ZnO의 결정성장을 방해하는 단점을 갖고 있다 (J. Appl. Phys. Lett., 78, 1511, 2001). 따라서, 이러한 문제점을 극복하기 위해 많은 연구자들이 낮은 온도에서 수열합성 방법을 이용해 Si-웨이퍼를 기판으로 이용해 ZnO 나노로드 어레이를 합성하고자 노력했다.

그러나, 수열합성 조건에서 영양 용액 (Nutrient solution)으로부터 기판에 형되는 ZnO의 생성 속도가 엔덤하고 Si-웨이퍼와 ZnO 사이의 매우 큰 격자 미스매치 인해 ZnO 로드의 완전 배양이 불가능하며 로드의 크기도 마이크로미터 크기이다 (Chem. Comm., 80, 2002., Adv. Mater., 14, 1221, 2002. 및 J. Phys. Chem. B, 105, 3350, 2001). 이러한 ZnO 어레이에는 앞서 언급한 바와 같이 매우 낮은 온도에서 레이저가 발생한다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

본 발명의 첫번째 목표는 기존의 ZnO 나노로드 어레이 합성 방법의 단점을 극복하여 매우 낮은 온도에서만 완전 배향을 갖는 ZnO 나노-어레이를 종래의 합성 방법보다 매우 낮은 온도에서 ZnO 나노입자로부터 기판 상에 합성하는 것이다.

본 발명의 두번째 목표는 기존의 ZnO 나노로드 어레이가 아닌 전혀 새로운 모양 ZnO 나노월 어레이를 ZnO 나노입자로부터 합성하는 것이다.

## 발명의 구성 및 작용】

본 발명은 기존의 ZnO 나노로드 어레이 합성 방법의 단점을 극복하여 매우 낮은 온도에서만 완전 배향을 갖는 ZnO 나노-어레이를 저온에서 기판 상에 합성하는 방법 관한 것이다.

보다 구체적으로, 본 발명은 ZnO 나노입자를 완충층 겸 결정핵층로서 기판에 코팅하는 단계 및 Zn 니트레이트, Zn 아세테이트 또는 이들의 유도체와 헥사메틸렌테트라민을 포함하는 영양 용액에서 ZnO 나노입자를 결정성장시키는 단계를 포함하는 ZnO 나노로드 어레이의 합성 방법을 제공한다.

상기 방법에서, 반응 온도는 30 내지 400 °C, 바람직하게는 90 내지 100 °C이고, 영양 용액의 Zn 니트레이트, Zn 아세테이트 또는 이들의 유도체와 헥사메틸렌테트라민의 부피비는 10:1 내지 1:10, 바람직하게는 1:1이다. ZnO 나노로드 어레이를 위한 영양 용액의 농도 및 조성비를 조절하면 나노로드의 크기 및 모양을 임으로 조절 가능하다. 예를 들면, 반응시간이 6시간일 때 ZnO 나노로드의 길이는 약 0.5마이크로미터이며, 반응시간을 24시간으로 증가시키면 나노로드의 길이는 약 2 마크로미터로 증가한다.

기존의 수열합성에 의한 ZnO 로드의 랜덤 배향과 벌크한 크기의 문제점들은 본 명에 의해 완충층 겸 결정핵층 (seed layer)으로서 기능하는 균일한 입자 크기를 갖는 ZnO 나노입자를 기판에 코팅함으로써 해결하였다. 즉, 균일한 나노 크기를 갖는 ZnO 나노입자는 그 자체가 결정성장시키고자 하는 ZnO와 같은 구조이므로 기판 상에 정성장하는 나노로드의 풀통한 완충층 겸 결정핵층 역할을 해주며 또한 그 크기를 우 균일하고 일정하게 제한시킨다. 이렇게 합성한 기판 위의 ZnO 나노로드 어레이

기존의 고가의 장비 또는 고온에서 합성한 고품질 ZnO 나노로드 어레이의 레이저 성과 거의 비슷하다.

또한, 본 발명은 기존의 ZnO 나노로드 어레이가 아닌 전혀 새로운 모양의 ZnO 나노월 어레이를 합성하는 방법에 관한 것이다.

보다 구체적으로, 본 발명은 ZnO 나노입자를 원층층 겸 결정핵층로서 기판에 코팅하는 단계 및 Zn 아세테이트 또는 그의 유도체와 시트르산나트륨을 포함하는 영양액에서 ZnO 나노입자를 결정성장시키는 단계를 포함하는 ZnO 나노월 어레이의 합성법을 제공한다.

상기 방법에서, 반응 온도는 30 내지 400 °C, 바람직하게는 90 내지 100 °C이고 영양 용액의 Zn 아세테이트 또는 그의 유도체와 시트르산나트륨 용액의 부피비는 1:1 내지 1:10, 바람직하게는 10:1이다. ZnO 나노로드 어레이에서와 마찬가지로, ZnO 나노월 어레이를 위한 영양 용액의 농도 및 조성비를 조절하면 나노월의 크기 및 양을 임의로 조절 가능하다. 예를 들어 Zn 아세테이트 용액과 시트르산나트륨 용액의 부피비가 20:1이면 ZnO 나노월의 길이와 두께가 각각 2 마이크로미터 및 100 나노미터까지 증가한다. 즉, 시트르산나트륨 용액의 양을 감소시키면 나노월의 크기가 커지고 시트르산나트륨 용액의 양을 증가시키면 나노월의 크기가 감소한다.

본 발명에서 합성한 ZnO 나노월 어레이는 지금까지 보고된 적이 없으며 레이저 성이 어떠한 ZnO 나노-어레이보다 뛰어나다. ZnO 나노로드의 결정 성장 속도는 일각으로  $V_{\{0001\}} >> V_{\{01-10\}} > V_{\{000-1\}}$ 이므로 레이저 특성을 높이기 위해 ZnO 나노로드의 크기를 줄이게 되면 [0001]면은 비극성인 [01-10]면이나 [11-20]면보다 더욱 더 높아들게 된다 (J. Cryst. Growth,

4, 186, 1999). 따라서, 외부에서 가해주는 광학 펌핑 (Optical pumping)에 의해  
사되는 빛은 [0001]면의 작은 면적에 의해 대부분 산란된다. 더욱이 일반적인 고  
질 ZnO 나노로드 어레이의 경우 모든 [0001]면이 빛이 들어오는 방향과 일치하므로  
[0001]면에 의해 굽절되는 빛은 대부분 아무런 방해없이 외부로 반사되게 된다.

실제로 ZnO의 굽절율 (2.45)는 외부공기 (1.00)보다 매우 커서 입사되는 대부분  
빛은 그대로 반사되게 된다. 따라서, 극히 일부분의 투과된 빛만이 ZnO의 레이저  
용에 쓰이게 된다. 지금까지 개발된 ZnO 나노로드에서 얻어진 가장 낮은 역치  
(threshold)는 앞서 설명한 금 측매를 이용한 VPT 방법으로 합성한 나노로드 어레이  
에서 얻어진  $40 \text{ kW/cm}^2$ 이다 (Science, 292, 1897, 2001). 이와 같은 기준의 ZnO 나  
노로드 어레이의 문제점들을 극복하기 위해서는 [0001]면이 외부의 빛이 투과가 잘  
정도로 충분히 커야 하며 [0001]면이 서로 마주보고 있어 반사되는 빛이 쉽게 밖  
로 빠져나갈 수 없는 광학 트랩을 만들어야 한다. 또한, 크기는 레이저 작용이 쉽  
일어날 수 있기 위해 나노미터 수준으로 충분히 작아야 한다. 이러한 구조를 나  
월 구조라 칭한다.

본 발명은 시트레이트 이온을 이용해 전구체인 ZnO 나노입자의 [0001]면 결정  
장 속도를 저온에서 수열합성 방법을 통해  $v_{[11-20]}$  또는  $v_{[01-10]} >> v_{[0001]}$  는  
 $<00-1>$ 와 같이 억제시켰다. 시트레이트 이온은 극성인 [0001]면의 Zn 이온에 정전  
적인 힘에 의해 고착된다. 따라서, [0001]면은 외부의 영양 용액으로부터 효과적  
로 차단되며 결정 성장 속도가 느려지게 된다 (J. Am. Chem. Soc., 124, 12954.  
02).

이와같은 본 발명의 저온 합성방법은 기존에 사용할 수 없었던 Si-기판을 사용  
수 있게 해준다. 각각의 나노원은 마이크로미터 크기의 [0001]면과 나노미터 크  
의 [11-20] 또는 [01-10]면을 갖게 된다. 또한, 각각의 크기는 시트레이트 이온의  
도와 온도, 반응 시간, 영양 용액의 농도 등에 의해 임의로 조절가능하다. 이와  
이 합성된 ZnO 나노월은 [0001]면의 독특한 배열로 인해 완벽한 광학 트랩을 만들  
또한 나노로드에 비해 대면적의 [0001]면을 갖고 있어 레이저 특성이 현재까지  
0에서 얻어진 어떠한 결과보다 우수한 특성을 보이고 있다.

본 발명에서 사용되는 ZnO 나노입자는 공지된 방법으로 합성할 수 있다 (예를  
어 L. Spanhel and M. A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 113, 2826, 1991 참조).

본 발명의 방법을 좀 더 상세히 설명하면, 전처리 과정을 통해 기판 위에 있는  
기풀과 무결정  $\text{SiO}_2$ 를 제거한 후 ZnO 나노입자를 기판(예를 들어 Si-웨이퍼, 사파  
이( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), GaN, ScAlMgO<sub>4</sub>, LiNbO<sub>3</sub> 등)에 코팅(예를 들어 딥-코팅, 스핀 코팅 등)  
킨다. ZnO 나노입자가 코팅된 기판을 Teflon 오토클레이브의 바닥에 놓은 후 영양  
액과 함께 저온, 예를 들어 90 내지 100 °C, 바람직하게는 95 °C에서 반응시키고,  
종 생성물은 탈이온수로 세척한 후 물을 제거한다.

기판 위에 ZnO 나노월 어레이의 저온 합성을 위한 본 발명의 방법은 ZnO 나노입  
자를 합성하는 단계, ZnO 나노입자를 기판(예를 들어 Si-웨이퍼, 사파이어( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),  
N, ScAlMgO<sub>4</sub>, LiNbO<sub>3</sub> 등)에 코팅하는 단계, 이들을 시트레이트 이온을 포함하는 영  
용액에서 결정성장시키는 단계를 포함한다. 기판의 전처리 과정 및 합성 방법은  
0 나노로드 합성 방법과 동일하다.

본 발명은 하기의 실시예로 더욱 상세히 예시하나, 본 발명이 이들에 제한되는  
은 아니다.

【시례 1】

ZnO 나노입자는 (1) Zn 아세테이트와 에탄올(99.5%)로부터 전구체의 합성 단계  
(2) LiOH로 가수분해를 통한 ZnO 나노입자의 합성 단계를 통해 합성하였다. 보다  
체적으로 설명하면 0.01몰 Zn 아세테이트를 100 mL 에탄올에 녹인 용액을 응축기를  
착한 250 mL 둥근 바닥 플라스크에 도입하였다. 78 ~ 85 °C에서 약 3시간 동안  
0 mL의 용액이 40 mL가 될 때까지 환류시켰다. 이때 반응시간은 매우 중요하여 3  
간 초과일 경우 나노입자가 매우 불균일하게 커서 용액이 혼탁해진다. 또한, 3시  
미만일 경우 충분한 전구체로서 작용할 수 없다. 최종 얻어진 전구체는 맑고 투  
해야 한다. 반응 후 얻어진 40 mL의 전구체는 0.1M LiOH를 에탄올에 용해시킨 용  
60 mL로 희석시켰다. 이때 용액의 온도가 높아지면 가수분해된 ZnO의 결정 크기  
커지기 때문에 용액의 색은 다시 혼탁해진다. 따라서, 냉조에 넣은 후  
trasonic(120W, 35kHz)에서 약 2분 동안 처리하였다. 이렇게 합성된 ZnO 나노입자  
약 4 nm의 매우 균일한 입자 크기를 보였다.

도 1은 이러한 ZnO 나노입자의 HR-TEM 영상을 도시한 것이다. 격자 사이의 거  
가 약 5.2 Å으로서 전형적인 Wurtzite ZnO의 c-축 길이와 일치한다. 이와 같은 균  
한 ZnO 나노입자는 나노월의 출발물질이기 때문에 균일한 크기의 나노월 합성을 위  
매우 중요하다.

【시례 2】

본 반영에서 사용된 Si-웨이퍼 기판에 대해 다음과 같은 전처리 과정을 수행하였다. 먼저 아세톤으로 초음파조에서 세척한 후 피라나 (piranha) 용액 (30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 2:1 부피비의 혼합액)으로 상온에서 약 30분 동안 기판의 유기물을 제거하였다. 또한, 20% HF 용액으로 Si-웨이퍼 상의 무정형 SiO<sub>2</sub>를 제거하였다. 최종 Si-웨이퍼는 표면의 산소에 수소가 코팅되어 있어 잠시 동안 Si이 산화되는 것을 방지한

이러한 전처리 과정을 거친 Si-웨이퍼 위에 ZnO 나노입자를 4.21 cm/min의 속도 딥-코팅시킨 후, 약 200 °C에서 열처리하여 ZnO 나노입자를 기판에 고정시켰다. 그러나, 이러한 열처리를 하지 않아도 최종 생성물에는 전혀 영향을 미치지 않는다.

#### ■시에 3>

ZnO 나노로드 어레이 합성을 위한 영양 용액은 0.1 M Zn 니트레이트와 0.1M 히메틸렌테트라아민 (HMTA) 용액을 부피 비율 = 1:1 (pH = 약 7.0)로 혼합하여 제조하였다. ZnO 나노입자가 딥-코팅된 Si-웨이퍼를 Teflon 오토클레이브의 바닥에 놓은 후 영양 용액과 함께 95 °C에서 약 6 시간 동안 반응시켰다. 그러나, 나노로드 어레이는 1시간 미만으로 열처리하여도 합성이 가능하다. 최종 생성물은 탈이온수 (18.2 오)으로 세척한 후 약 100 °C에서 물을 제거하였다.

도 2는 Si-웨이퍼 상에 합성된 ZnO 나노로드 어레이의 표면 (도 2a)과 단면 (도 2b)에 대한 SEM 영상 및 단면의 TEM 영상 (도 2c)을 도시한 것이다. 크기와 길이가 각 약 100 nm 및 약 1.5 μm를 갖는 매우 조밀한 나노로드가 Si-웨이퍼 상에서 완전히 형되어 있음을 명확히 보여주고 있다.

도 3은 Si-웨이퍼 상에 합성된 ZnO 나노로드 어레이의 분밀 X선 회절 패턴을 하고 있다. 나노로드의 완전 배향으로 인해 어떠한 ( $h\bar{h}0$ ) 피크없이 오직 (00 $\ell$ ) 피크만을 보여주고 있다. 이는 Si-웨이퍼 상에 딥-코팅된 ZnO 나노입자가 Si-웨이퍼의 격자 미스매치를 효과적으로 줄여주고 또한 결정성장된 ZnO 나노로드의 크기 및 이를 매우 균일하게 유지시킴을 의미한다.

#### 실시예 4>

실시예 3에서 Si-웨이퍼 상에 제조된 완전 배향된 ZnO 나노로드 어레이의 UV 레지 특성을 기존의 고품질 ZnO 나노로드 어레이와 비교하기 위해 다양한 광발광

#### 1) 실험을 실시하였다.

이를 위해 ZnO 나노로드 어레이는 0.5-μm 분광기 (Acton Research, ectrapro-500)와 게이팅 해상도 (gating resolution)가 2 나노초인 Intensified D (Charge-Coupled Device) (Princeton Instruments, ICCD576G)가 부착되어 있는 스위치 YAG 레이저 (Quanta, HYL-101)에 의해서 다양한 에너지로 광 펌핑하였다.

도 4는 Si-웨이퍼 위에 제조된 완전 배향된 ZnO 나노로드 어레이의 전력 존적 (power dependent) PL 실험 결과를 도시한 것이다. 이에 따르면, 본 발명의 ZnO 나노로드 어레이의 UV 레이저가 발생하는 역치는 70 kW/cm<sup>2</sup>으로서 기존의 나노로드 어레이에서 얻을 수 있었던 가장 낮은 40 kW/cm<sup>2</sup> 값과 거의 비슷하다. 또한, 기존 ZnO 나노도트 (nanodot) 어레이에서 얻어진 150 kW/cm<sup>2</sup>에 비해 약 50% 정도 낮아진 것이다.

도 5는 200 kW/cm<sup>2</sup>에서 얻어진 ZnO 나노로드 어레이의 PL 방출 결과를 도시한 것이다. 그 결과에 따르면 200 kW/cm<sup>2</sup>에서 매우 강한 제2 자극된 방출이 전자-홀 플즈마 (EHP) 공정에 의해 발생하고 있음을 알 수 있다. 제2 자극된 방출의 신폭 (inewidth)은 0.13 nm로서 기존의 고품질 ZnO 나노로드 어레이가 100 kW/cm<sup>2</sup>에서 보준 0.3 nm보다 약 4배나 더 작은 값이다. 이로부터 계산된 ZnO 나노로드 어레이의 비터 길이는 236 μm임을 알 수 있다.

#### 『시례 5>

ZnO 나노월 어레이 합성을 위한 영양 용액은 0.1 M Zn 아세테이트와 0.28 mM 시르산나트륨 용액을 10:1로 혼합하여 만들었다. 실시에 1과 동일한 방법으로 제조 ZnO 나노입자가 딥-코팅된 Si-웨이퍼를 Teflon 오토클레이브의 바닥에 놓은 후 영용액과 함께 95 °C에서 약 6시간 동안 반응시켰다. 그러나, 나노월 어레이는 1시미만으로 열처리하여도 합성이 가능하다. 최종 생성물은 탈이온수 (18.2 μΩ)으로 세척한 후 약 100 °C에서 물을 제거하였다.

도 6은 Si-웨이퍼 위에 합성된 ZnO 나노월 어레이의 표면 SEM 영상 (도 6a) 및 면 SEM 영상 (도 6b)을 도시한 것이다. 지금까지 보고된 바 없는 전혀 새로운 모양 보이고 있다. 즉, 기존의 ZnO는 거의 대부분 6각형 로드 형태를 갖고 있으나 본명의 나노월은 약 500 nm 정도되는 직사각형의 길이와 약 0.5 ~ 2 μm의 면을 갖고 있다. 또한, 각각의 나노월은 랜덤 배향을 하며 서로 마주보고 있어 매우 효과적인 학 트랩으로 사용될 수 있다. 특이한 점은 나노월의 두께가 위쪽은 약 5 ~ 10 nm 도이지만 아래쪽은 약 60 ~ 100 nm로 그 비가 매우 크다. 즉, 그 단면적은 마치

각형과 같아서 외부로부터 ZnO 나노원 내부로 투과된 빛은 위쪽으로 모아질 수 있

나노원의 결정면은 HR-TEM으로 확인되었다. 도 7은 ZnO 나노월 어레이의 표면 (7a)과 단면 (도 7b)에 대한 HR-TEM 영상을 도시한 것이다. 이에 따르면 나노원의 마이크로미터 수준의 넓은 면은 전형적인 ZnO의 [0001] 결정면을 보이고 있으며, 나머지 수준의 두께는 전형적인 [11-20]면을 보이고 있다. 이것은 본 발명의 ZnO 나노월의 결정 성장 속도가  $v_{[01-10]} >> v_{[0001]} \approx v_{[000-1]}$ 임을 의미한다. 즉, [001]면이 효과적으로 시트레이트 이온으로 억제되어 기존의 6각 로드 모양이 아닌 노월이 성장하였음을 알 수 있다.

앞서 설명한 바와 같이 [0001]면은 레이저 작용에 매우 중요하다. 도 8에 도시 바와 같이, 나노월 어레이의 모든 [0001]면은 Si-웨이퍼에 수직으로 서 있으며 마이크로미터의 넓은 면적으로 되어 있다. 따라서, 외부의 빛을 효과적으로 투과시킬 있다. 또한, 결정 성장면의 c-축으로 랜덤하게 배향되어 있어 입사된 빛은 서로 주보고 있는 [0001]면 사이에서 반사되어 모두 ZnO 매질로 흡수될 때까지 외부로 출할 수 없는 광학 트랩을 만들고 있다. 또한, 각각의 나노월은 사다리꼴의 [0001]으로 이루어진 단면을 갖고 있어 효과적인 광도파로 (Optical waveguide)가 된다.

도 9는 ZnO 나노월 어레이의 X-선 회절 패턴을 도시한 것이다. 앞서 설명한 바 같이 [0001]면이 모두 Si-웨이퍼와 수직으로 서 있기 때문에 X선 회절 패턴은 40) 피크만을 보이고 있다. 실시예 3에서 제조한 고품질 ZnO 나노로드 어레이에서 20) (001) 피크만 나타난 도 3의 결과와는 정반대의 결과라 할 수 있다.

본 발명에서 사용한 방법으로 제조한 ZnO 나노월 어레이는 매우 특이한 결정 성  
속도, 모양 및 배향으로 인해 기존의 나노로드 어레이에 비해 매우 크게 향상된  
레이저 특성을 기대할 수 있다.

도 10은 ZnO 나노원 어레이의 전력 의존적 PL 실험 결과를 도시하고 있다. 이에  
따르면 본 발명의 ZnO 나노월 어레이는 UV 레이저가 발생하는 역치가  $5 \text{ kW/cm}^2$ 으로  
금까지 나노로드 어레이에서 얻을 수 있었던 가장 낮은  $40 \text{ kW/cm}^2$ 에서 약 90% 정도  
아진 값이다.

도 11은  $15 \text{ kW/cm}^2$ 에서 얻어진 ZnO 나노원의 PL 방출 결과를 도시한 것이다.  
결과에 따르면  $15 \text{ kW/cm}^2$ 에서 매우 강한 제2 자극 방출이 전자-흡 플라즈마 공정  
의해 발생하고 있음을 보여주고 있다. 제2 자극 방출은 자연 방출보다 무려 600  
나 작은  $0.03 \text{ nm}$ 의 선폭을 보이고 있으며 기존의 고급 ZnO 나노로드 어레이가  
 $0 \text{ kW/cm}^2$ 에서 보여준  $0.3 \text{ nm}$ 보다 10배나 더 작은 값이다. 이로부터 계산된 ZnO 나  
월 어레이의 캐비티 깊이는  $1.011 \mu\text{m}$ 로서 지금까지 개발된 ZnO 물질의 최고값이다.

ZnO 나노월 어레이를 합성하는 과정에서 다양한 모양의 ZnO가 관찰되었다. 도  
는 ZnO 나노입자를 약 20배 이상 회석하여 딥-코팅할 경우 Si-웨이퍼 상에 ZnO 를  
워터(flower-like) 어레이가 형성됨을 도시하고 있다. 도 13은 ZnO 나노월 어레이  
합성 반응 후 남은 용액에서 얻어진 파인애플 모양의 벌크 ZnO 입자를 도시한 것  
다. 이러한 파인애플 모양의 벌크 ZnO 입자 역시 나노월과 마찬가지로 넓은 면이  
001면으로 확인되었다. 도 14는 ZnO 나노입자를 Si-웨이퍼에 딥-코팅하지 않고  
양 용액과 반응시켰을 때 얻어진 6각 플레이트 모양의 ZnO 나노입자의 SEM 영상을  
시한 것이다. 이는 실시에 5와 같이 합성한 경우 ZnO 결정의 성장방향 속도가

01-10) >>  $V_{[0001]}$   $\approx V_{[000-1]}$  임을 명확히 보여주고 있다. 즉, ZnO 나노입자의 c-의 결정 성장 방향이 시트로산 음이온에 의해 억제되어 6각 기둥모양이 아닌 도 12서 보이는 바와 같은 6각 즈라워 모양 또는 도 14에서 보이는 바와같이 6각 플레이 모양으로 결정성장이 이루어졌음을 확인할 수 있다.

#### 발명의 효과】

본 발명에 따른 ZnO 나노로드 어레이는 기존의 고가의 장비와 고비용의 방법에 해 제조된 나노로드 어레이와 레이저 특성이 거의 비슷할 정도로 우수하며, ZnO 나노월 어레이는 기존의 어떠한 나노로드 어레이나 나노도트 어레이보다도 우수한 레이저 특성을 보이고 있다. 따라서, 본 발명에 의해 합성된 ZnO 나노로드 및 나노월 어레이의 UV 레이저 특성을 이용해 현재 근적외선 영역에서 작동하는 레이저를 이용한 D 또는 CD보다 약 3배 이상의 고밀도 차세대 저장장치, 의료용 레이저, 산업용 레이저, 광통신 및 흐로그래픽 등과 같이 그 이용가치가 무한하다.

본 발명에 의하면, 기존의 복잡한 장치를 이용하지 않으면서도 저온에서 합성한 i-기판이 사용가능하므로 현재 가장 발달된 Si-전자소자와 ZnO의 레이저 특성을 결시킨 새로운 소자 제조가 가능하다. 또한, [0001]면은 측면 특성이 우수하다고 알려 있고, 본 발명의 ZnO 나노월 어레이는 단위 면적당 고밀도의 넓은 [0001]면이 재하기 때문에 이를 이용해 CO<sub>2</sub> 또는 CO의 분해를 통한 메탄올의 합성 및 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 성 등의 측면로서 활용 가능하다.

특허청구범위】

【구항 1】

ZnO 나노입자를 완충층 및 결정핵층로서 기판에 코팅하는 단계 및 Zn 니트레이

, Zn 아세테이트 또는 이들의 유도체와 헥사메틸렌트라이민을 포함하는 영양 용액에서 ZnO 나노입자를 결정성장시키는 단계를 포함하는 ZnO 나노로드 어레이의 합성

방법.

【구항 2】

ZnO 나노입자를 완충층 및 결정핵층로서 기판에 코팅하는 단계 및 Zn 아세테이

또는 그의 유도체와 시트로산나트륨을 포함하는 영양 용액에서 ZnO 나노입자문 결정성장시키는 단계를 포함하는 ZnO 나노원 어레이의 합성 방법.

【구항 3】

제1항 또는 제2항에 있어서, 기판이 Si, 사파이어 ( $Al_2O_3$ ), GaN,  $ScAlMgO_4$  또는  $NbO_3$  기판인 방법.

【구항 4】

제1항에 있어서, 영양용액과 기판상의 나노 입자의 반응 온도가 30 내지 400 °C

고, 영양 용액의 Zn 니트레이트, Zn 아세테이트 또는 이들의 유도체와 헥사메틸렌트라이민의 비율이 10:1 내지 1:10인 방법.

영구항 5]

제2항에 있어서. 영양용액과 기판상의 나노 일자의 반응 온도가 30 내지 400 °C  
고. 영양 용액의 Zn 아세테이트 또는 그의 유도체와 시트르산나트륨 용액의 비율이  
0:1 내지 1:10인 방법.

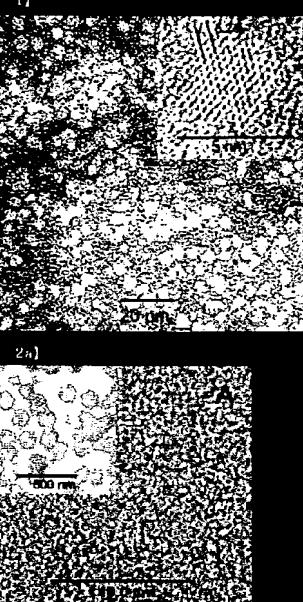
영구항 6]

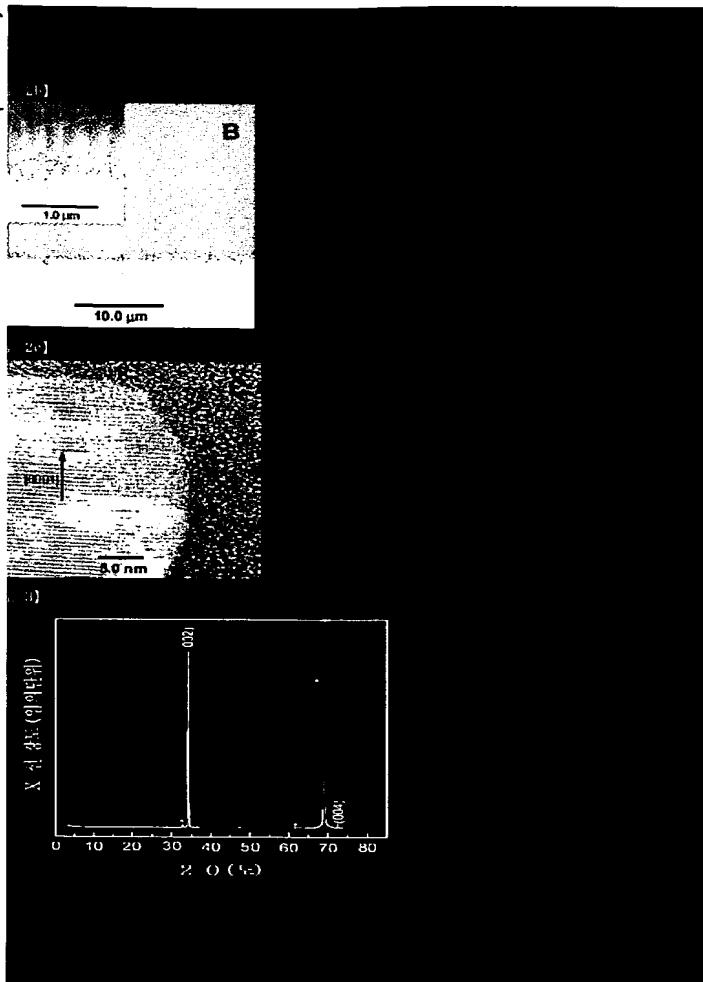
제1항의 방법에 의해 제조된 ZnO 나노로드 어레이.

영구항 7]

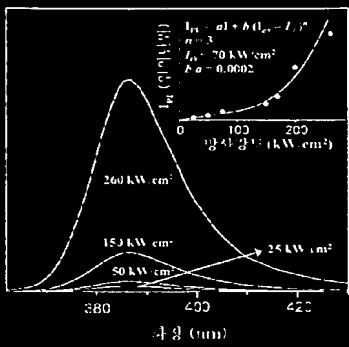
제2항의 방법에 의해 제조된 ZnO 나노원 어레이.

15.91

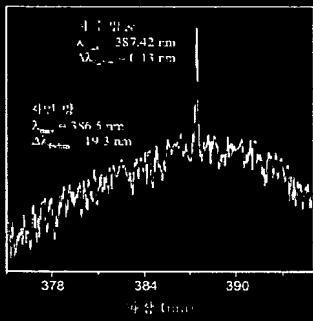




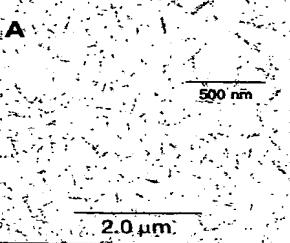
1]

 $\Delta E$  (nm)

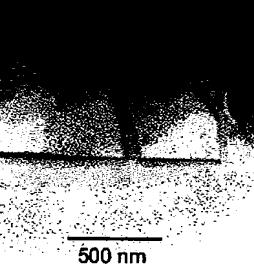
2]

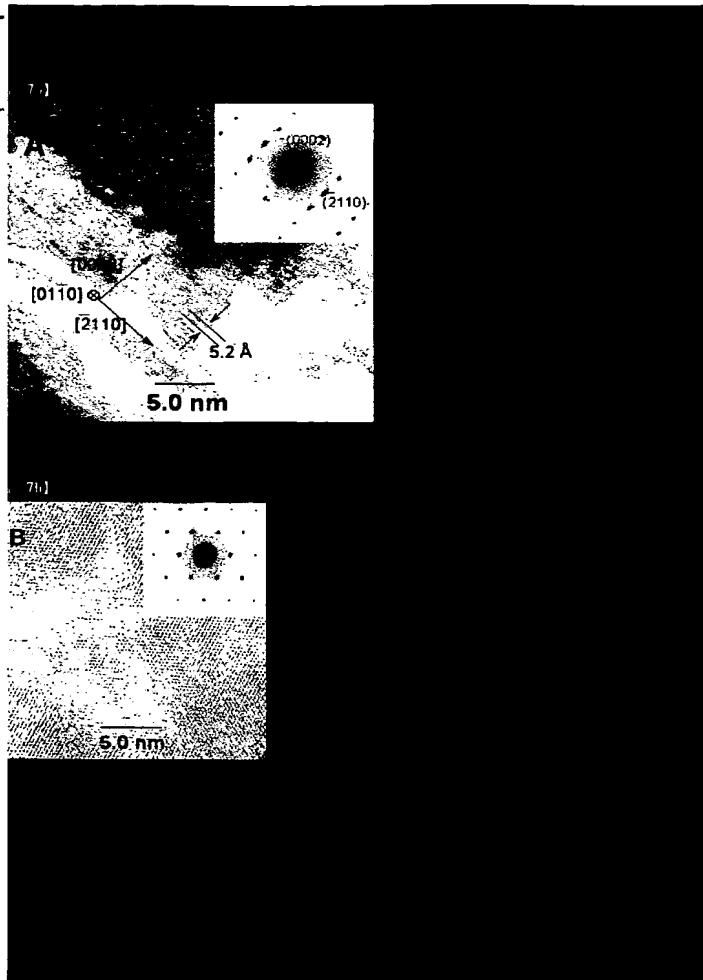
 $\Delta \lambda$  (nm)

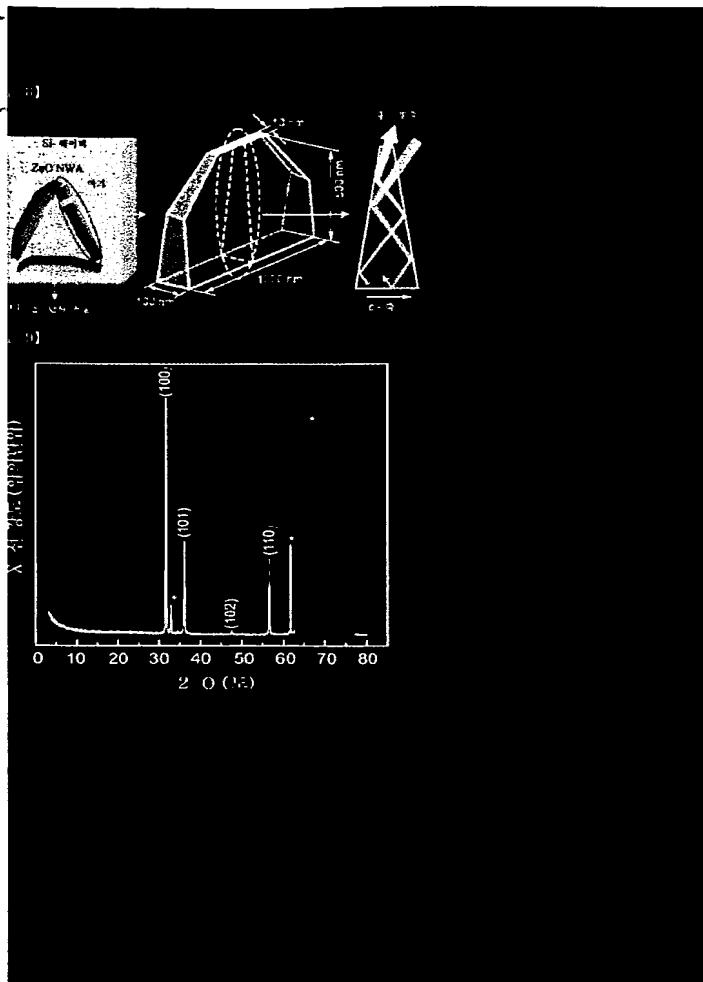
6a)

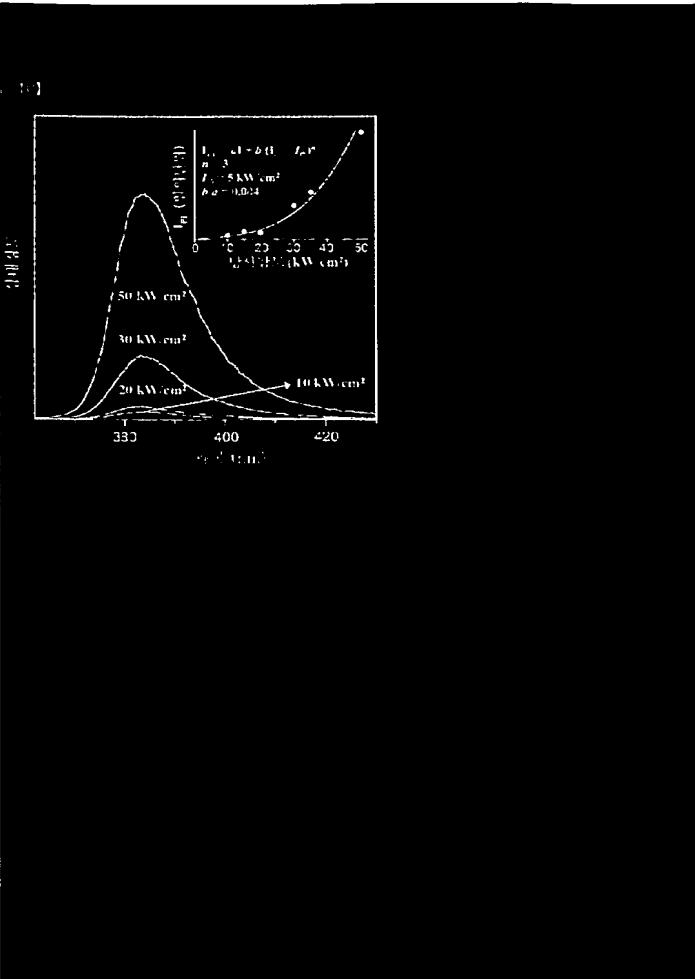


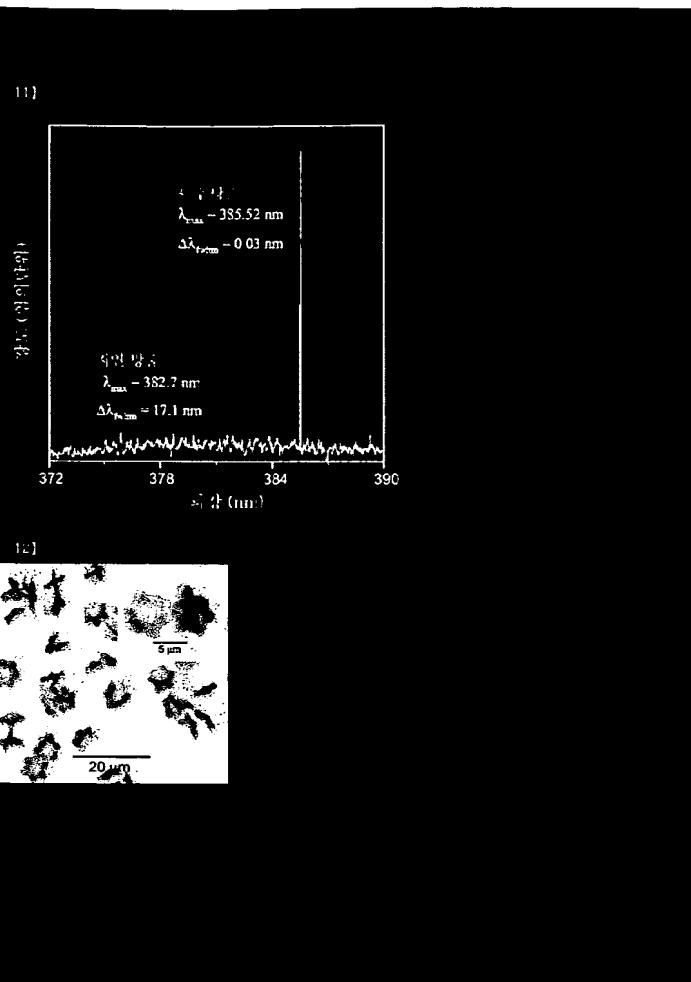
6b)













# **Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)**

International application number: PCT/KR04/002866

International filing date: 06 November 2004 (06.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: KR  
Number: 10-2003-0078244  
Filing date: 06 November 2003 (06.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 16 November 2004 (16.11.2004)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**